

AA

(b)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Docket# 4321
INV.:S. Yoshimura et al.

(11) Publication number : 05-166509

(43) Date of publication of application : 02.07.1993

(51) Int.Cl.

H01M 4/50

H01M 6/16

(21) Application number : 04-080770

(71) Applicant : FUJI ELELCROCHEM CO LTD

(22) Date of filing : 02.04.1992

(72) Inventor : MURATA TOMOYA
ISHIGURO YASUHIRO
FUKUHARA TAKASHI
NOZUE TOMOHISA
YOSHIOKA MICHIE

(30) Priority

Priority number : 03291912 Priority date : 14.10.1991 Priority country : JP

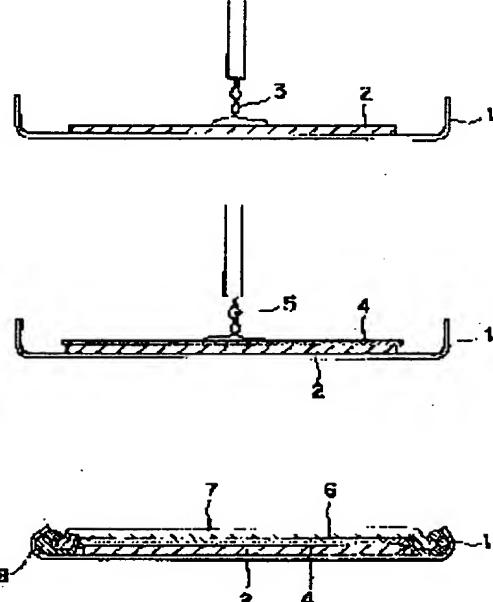
(54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent gas generation and performance deterioration during preservation even if no preliminary discharge is performed, and simplify a production line by allowing metal hydrogen complex compound to react with positive electrode active material before electrolyte is poured on the positive electrode active material.

CONSTITUTION: Positive electrode active material 2, formed into a flat disc shape, is pressure connected onto the inside bottom face of a positive can 1 via a metal net collector. The active material 2, produced by mixing manganese dioxide of 9, graphite of 1, and Teflon of 0.2, is formed into a disc shape. After dry processing, 100 microliter of lithium aluminum hydride 3 is poured against per 1 gram of the active material 2 in the can 1. A separator 4 is set on the active material 2 and electrolyte 5 is poured. Lithium perchlorate is dissolved in mixture liquid of the same amount of propylene carbonate and dimethoxyethane so as to form the electrolyte 5.

Thereafter, a negative electrode terminal plate 7, to which negative electrode active material 6, made of metal lithium, is pressure connected, and a sealing gasket 8 are combined with the positive electrode can 1 so that a battery is assembled.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2636115

USPS EXPRESS MAIL
EV 059 670 725 US
MARCH 01 2002

[Date of registration] 25.04.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-166509

(43)公開日 平成5年(1993)7月2日

(51)Int.Cl.⁵
H 01 M 4/50
6/16識別記号
C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁)

(21)出願番号 特願平4-80770

(22)出願日 平成4年(1992)4月2日

(31)優先権主張番号 特願平3-291912

(32)優先日 平3(1991)10月14日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 村田 知也

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 石黒 康裕

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 福原 敬司

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

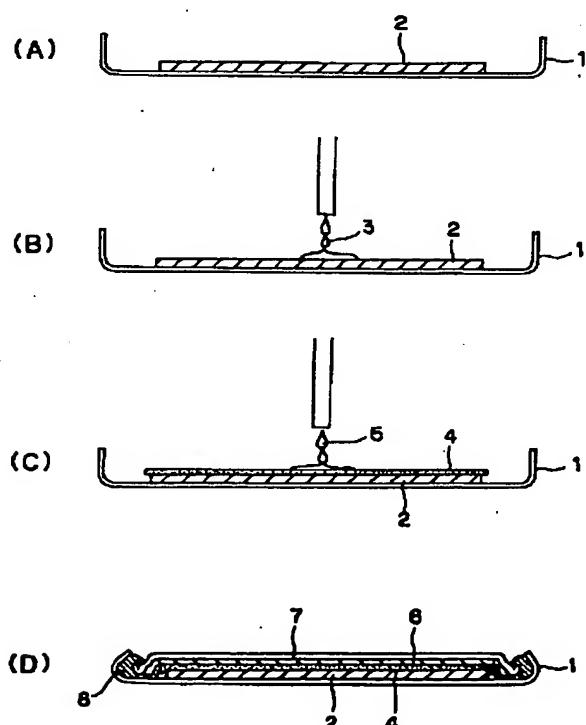
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とし、二酸化マンガンを正極活物質とし、プロピレンカーボネートなどのエステルを含む電解液を用いる非水電解液電池の保存中のガス発生や性能劣化を防止する。

【構成】 乾燥処理後の正極活物質2と水素化アルミニウムリチウム溶液3とを反応させ、その後正極活物質2に電解液5を注液する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とし、二酸化マンガンを正極活物質とし、プロピレンカーボネート等のエステルを非水溶媒として含む電解液を用いた非水電解液電池の製造方法において、乾燥処理後の正極活物質を、水素化アルミニウムまたは水素化ホウ素とアルカリ金属水素化物とからなる金属水素錯化合物と反応させ、その後電池に組立てることを特徴とする非水電解液電池の製造方法。

【請求項2】前記金属水素錯化合物は、水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カルシウム、水素化アルミニウムナトリウム、水素化ホウ素テトラアルキルアンモニウムの中から選ばれた1種ないしそれ以上の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液電池の製造方法。

【請求項3】前記金属水素錯化合物をエーテル溶媒に溶解させた溶液を乾燥処理後の正極活物質に注液することにより、前記金属水素錯化合物を正極活物質と反応させることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の非水電解液電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とし、二酸化マンガンを正極活物質とし、プロピレンカーボネートなどのエステルを含む電解液を用いる非水電解液電池の製造方法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液電池の代表的なものとして、リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とし、二酸化マンガンを正極活物質とし、プロピレンカーボネートやジメトキシエタンなどの非水溶媒に過塩素酸リチウムなどを溶解させた非水電解液を用いた電池が知られている。

【0003】この種の非水電解液電池については、特開昭55-80276号公報に開示されているように、電池の製造直後に電池容量の一部を放電（予備放電と呼んでいる）して、製品として完成させている。

【0004】この予備放電の処理を行わないと、保存中に多量のガスが発生して電池が膨張する原因となり、場合によっては漏液を起こしたり、また電池の内部インピーダンスが上昇して保存後の放電性能が大きく低下することがある。また、保存中にプロピレンカーボネートの分解生成物がリチウムに付着して放電反応が阻害され、そのために電池容量が低下してしまうことがある。このような不都合を解消する目的で、前記の予備放電が行われる。この予備放電により正極活物質（二酸化マンガン）中の活性部分が除去されるため、前記のようなガス発生反応などを抑制することができるものと考えられ

る。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、保存中のガス発生や性能劣化を防止するために、電池製造の最終段階で予備放電を行って正極活物質中の活性部分を除去する従来の方法では、製造ラインの最終部分に予備放電のための専門の設備が必要で、そのため、製造ラインが複雑になってコスト高になるという問題点があった。

【0006】また、予備放電では個々の製品の正極活物質中の活性部分の除去作用が均一に行なえず、予備放電の効果が製品毎に一定しないという問題があるほか、予備放電操作は正極活物質の2%に相当する容量以上を放電させなければ効果がなく、必要以上に容量を消耗させた状態で製品化せざるを得ないという問題点もあった。

【0007】本発明は前述した従来の問題点に鑑みなされたもので、その目的は、保存中のガス発生や性能劣化のない非水電解液電池を、従来の予備放電という手段を用いずに簡単な方法で製造することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明は、リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とし、二酸化マンガンを正極活物質とし、プロピレンカーボネートなどのエステルを非水溶媒として含む電解液を用いる非水電解液電池の製造方法において、乾燥処理後の正極活物質を、水素化アルミニウムまたは水素化ホウ素とアルカリ金属水素化物とからなる金属水素錯化合物と反応させ、その後電池に組てるものである。

【0009】前記金属水素錯化合物として、水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カルシウム、水素化アルミニウムナトリウム、水素化ホウ素テトラアルキルアンモニウムの中から選ばれた1種ないしそれ以上の混合物を用いることができる。

【0010】さらに具体的には、金属水素錯化合物をエーテル溶媒に溶解させた溶液を乾燥処理後の正極活物質に注液することにより、前記金属水素錯化合物を正極活物質と反応させる方法が採用される。なお溶媒としては、金属水素錯化合物をテトラヒドロフランのごとき環状エーテルに溶解した場合には空気と触れてエーテルが重合するため、直鎖状のエーテルを採用することが望ましい。

【0011】

【作用】この種の電池の従来の製造方法では、プロピレンカーボネートなどのエステルを含む電解液を正極活物質の二酸化マンガンに注液すると、二酸化マンガンの活性部分でプロピレンカーボネートの分解反応が起き、この反応によって保存中のガス発生や性能劣化などの問題が生じる。

【0012】この発明の製造方法によれば、正極活物質に電解液を注液する前に、二酸化マンガンと金属水素錯

化合物とを反応させることにより、その二酸化マンガンの活性部分を除去し、電解液中のプロピレンカーポネートなどのエスチルの分解を未然に防止する。

【0013】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。ただし本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0014】実施例1. コイン形リチウム電池CR2032(外径20mm、総高3.2mm)に本発明を適用した実施例について、図1を参考にして詳細に説明する。図1(A)は、ステンレス製の正極缶1の内底面に金属ネット集電体(図示省略)を介して偏平な円板形に成形された正極活性物質2を圧着した状態を示している。正極活性物質2は、445°Cで5時間熱処理された二酸化マンガン9に対してグラファイト1、テフロン0.2(重量比)を混合して造粒し、規定の大きさの円板形に成形したものである。この正極活性物質2を正極缶1に圧着した後、200°Cで5時間真空乾燥処理する。乾燥処理後の正極活性物質2の重量は1gである。

【0015】次に、ジエチレングリコールジメチルエーテル1リットルに対して水素化アルミニウムリチウム(LiAlH₄)を0.5molの割合で溶解させた溶液をあらかじめ準備しておく。そして、図1(B)に示すように、乾燥処理後の正極缶1内の正極活性物質2の1g当たりに対して100マイクロリットルの前記水素化アルミニウムリチウム溶液3を注液し、10分間放置する。この錯化合物の添加量は、二酸化マンガン100モルに対して0.5モルの割合である。

【0016】その後、図1(C)に示すように、正極活性物質2の上にセバレータ4をセットし、その上から220マイクロリットルの電解液5を注液する。この電解液は、プロピレンカーポネートとジメトキシエタンとを同量混合させた混合液1リットルに対して過塩素酸リチウム(LiClO₄)を1molの割合で溶解させたものである。前記セバレータ4はポリプロピレン製の不織布である。

【0017】この後は従来と同じ工程であり、図1(D)に示すように、65mgの金属リチウムからなる負極活性物質6を圧着した負極端子板7と封口ガスケット8とを正極缶1と組合せてコイン形リチウム電池を組立てた。

【0018】なお、図2には、二酸化マンガンに対する水素化アルミニウムリチウムの添加量を種々変えて処理を行った各電池の60°C、80日間保存後の放電容量の変化が示されている。これは、異なる添加量で処理されたそれぞれの電池を前記条件で保存した後、20°C、2.7kΩ負荷で定抵抗放電させたときの測定結果を示

す。この図によれば、放電容量が高い領域は0.3~3mol近辺の範囲に収まっており、特に0.5mol付近でピークを示している。したがって、この実施例にあっては、水素化アルミニウムリチウムの添加量は0.3~3molが好適な範囲であり、特に0.5molがもっとも好みの添加量であることが確認された。

【0019】実施例2. 製造方法は実施例1.の場合と全く同じ要領であるが、金属水素錯化合物溶液として、ジエチルエーテル1リットルに対して1molの割合で水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)を溶解させた溶液を用いて正極の処理を行った。この錯化合物の添加量は、二酸化マンガン100モルに対して1モルの割合である。

【0020】実施例3. 製造方法は実施例1.の場合と全く同じ要領であるが、金属水素錯化合物溶液による正極の処理後、非水電解質としてプロピレンカーポネートとジメトキシエタンとの同量を混合させた混合溶媒1リットルに対し、電解質としてトリフルオロメタンスルfonyl酸リチウムを1molの割合で溶解させた電解液を用いた。

【0021】この実施例は、電解質である過塩素酸と金属水素錯化合物とが反応して発火する惧れが生ずるため、電解質を変更した例である。

【0022】実施例4. 実施例3. と同一の電解質を用いたが、金属水素錯化合物溶液として、ジエチルエーテル1リットルに対して水素化ホウ素リチウム(LiBH₄)を1molの割合で溶解させた溶液を用いて正極の処理を行った。この錯化合物の添加量は、二酸化マンガン100モルに対して1モルの割合である。

【0023】比較例

前記と全く同様の方法で製造されるが、金属水素錯化合物溶液による正極の処理を行わず、また予備放電処理も施さないコイン形リチウム電池CR2032を製作した。

【0024】次に、本発明の実施例1.~4. に係る製造方法を適用して製造したコイン形リチウム電池CR2032と、比較例の電池とで、60°C、80日間保存後の内部抵抗、漏液個数、および放電容量について比較測定したところ、次の表1および表2に示す結果を得た。

【0025】なお、内部抵抗値については、サンプル数10ヶの平均値、最大抵抗値、および最小抵抗値を測定した。また、放電容量は、サンプル数5ヶについて、20°C、2.7kΩ負荷、終止電圧2.5Vの条件で放電させた場合における放電容量(mAh)の平均値、最大値、および最小値である。

【0026】

【表1】

表1 (内部抵抗と耐漏液性能)

	内部抵抗値 (Ω)			漏液個数
	平均値	最大値	最小値	
実施例1	18. 1	18. 3	17. 4	0
実施例2	19. 8	19. 9	19. 2	0
実施例3	22. 1	23. 1	21. 0	0
実施例4	20. 3	20. 9	19. 3	0
比較例	87. 6	102.4	68. 7	4

【表2】

表2 (放電容量)

	放電容量 (mA h)		
	平均値	最大値	最小値
実施例 1	231	242	225
実施例 2	218	226	209
実施例 3	221	233	218
実施例 4	215	231	208
比較例	168	196	124

前記の表に示す結果から明らかなように、本発明を適用して製造した電池の内部抵抗値は比較例の電池の場合よりも格段に小さく、その偏差も小さくできる。また本発明を適用して製造した電池では漏液もなく、放電容量も増加しており、保存後の性能は格段に優れたものであることが確認された。このように、内部抵抗値や放電容量の偏差が小さいことは、予備放電処理した場合に比べて均質な電池を製品化できることを示唆するものである。

【0027】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、この発明によれば、正極活物質に電解液を注液する前に金属水素錯化合物を正極活物質と反応させるという非常に簡単な工程を付加することで、二酸化マンガンの活性部分を除去することができるので、正極活物質に電解液を注液してもプロピレンカーボネートなどのエステルの分解反応が起きない。そのため従来のように予備放電を行わなくても保存中のガス発生や性能劣化を防止することができ、予備放電を行う場合に比べて電池の製造ラインの簡素化

を図ることができるとともに、製造される個々の製品の性能のバラツキを小さくすることができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

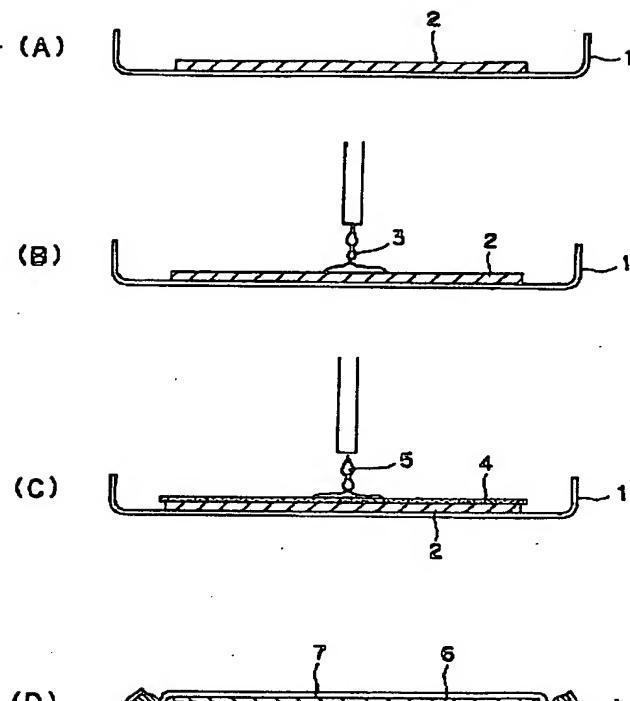
【図1】実施例1. によるコイン形リチウム電池の製造工程を示す図である。

【図2】実施例1. における水素化アルミニウムリチウムの添加量を種々変えて処理を行った各電池の60°C, 80日間保存後の放電容量の変化を示すグラフである。

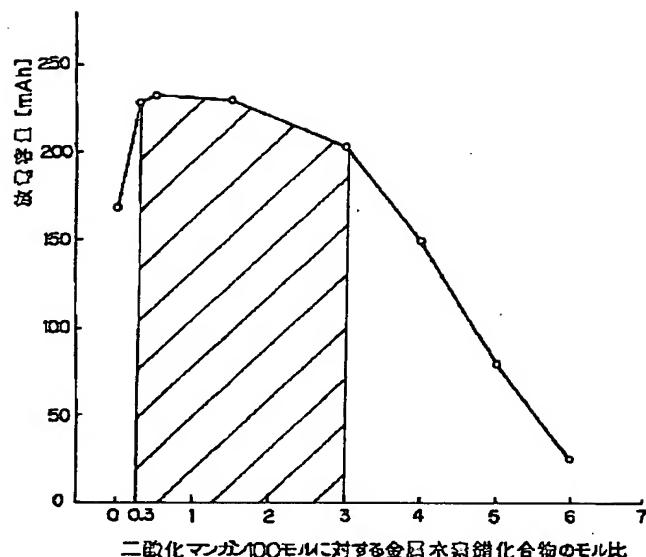
【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 正極活物質
- 3 水素化アルミニウムリチウム溶液
- 4 セパレータ
- 5 電解液
- 6 負極活物質
- 7 負極端子板
- 8 封口ガスケット

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 野末 智久

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 吉岡 吾恵

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内USPS EXPRESS MAIL
EV 059 670 725 US
MARCH 01 2002